

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090111
 (43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.CI. C08K 3/08
 C08K 3/22
 C08L101/00
 H01M 8/02

(21)Application number : 06-159132	(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK WATANABE MASAHIRO
(22)Date of filing : 17.06.1994	(72)Inventor : WATANABE MASAHIRO UCHIDA HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 05172683 Priority date : 18.06.1993 Priority country : JP

(54) SOLID POLYELECTROLYTE COMPOSITION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide the title compsn. which is excellent in ion conductivity and crossover inhibition effect and is the most suitable as a membrane for an electrochemical cell, such as a solid-polyelectrolyte fuel cell, by imparting the capabilities of self-formation and retention of water to the compsn.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises a solid polyelectrolyte comprising a cation exchange resin and/or an anion exchange resin and contg. 0.01–80wt.% (based on the polyelectrolyte) at least one metal catalyst selected from the group consisting of platinum, gold, palladium, rubidium, iridium, and ruthenium and 0.01–50wt.% (based on the polyelectrolyte) fine particles and/or fiber of metal oxide such as silica or titania.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3375200

[Date of registration] 29.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] The solid polymer electrolyte constituent characterized by making the giant-molecule solid electrolyte chosen from cation exchange resin or an anion exchange resin contain at least one or more of the metal catalysts chosen from platinum, gold, palladium, a rhodium, iridium, and a ruthenium 0.01 to 80% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte, and growing into it.

[Claim 2] The solid polymer electrolyte constituent characterized by making the very fine particle and/or fiber of a metallic oxide contain 0.01 to 50% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte, and changing while making the giant-molecule solid electrolyte chosen from cation exchange resin or an anion exchange resin contain at least one or more of the metal catalysts chosen from platinum, gold, palladium, a rhodium, iridium, and a ruthenium 0.01 to 80% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte.

[Claim 3] The solid polymer electrolyte constituent of claim 2 characterized by being one sort as which said metallic oxide was chosen from a silica, a titania, an alumina, a zirconia, a magnesia, and the tin oxide.

[Claim 4] The solid polymer electrolyte constituent of claim 2 characterized by the above-mentioned oxide being a silica or a titania.

[Claim 5] Said cation exchange resin is claims 1, 2, and 3 or the solid polymer electrolyte constituent of 4 characterized by being chosen from perfluorocarbon sulfonic acid, Pori Sall John, a perfluoro carboxylic acid, and styrene-divinylbenzene sulfonic acid.

[Claim 6] Said anion exchange resin is claims 1, 2, and 3 or the solid polymer electrolyte constituent of 4 characterized by being a styrene-butadiene system anion exchange resin.

[Claim 7] Said metal catalyst is claims 1, 2, 3, 4, and 5 or the solid polymer electrolyte constituent of 6 characterized by mean particle diameter being 0.1 micrometers or less.

[Claim 8] The fiber of said metallic oxide is a solid polymer electrolyte constituent according to claim 2, 3, 4, 5, 6, or 7 characterized by a size being 6 micrometers or less while the first [an average of] grain size of the very fine particle of said metallic oxide is 0.1 micrometers or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the solid polymer electrolyte constituent excellent in ion conductivity and the crossover inhibition effectiveness.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a conventional giant-molecule solid electrolyte, the cation exchange resin of perfluorocarbon sulfonic acid, Pori Sall John, a perfluoro carboxylic acid, and styrene-divinylbenzene sulfonic acid and a styrene-butadiene system anion exchange resin are known. Especially perfluorocarbon sulfonic acid is known for the fluorination resin which Du Pont developed as trade name Nafion, and attracts attention as a solid polymer electrolyte excellent in chemical stability and thermal resistance. Nafion uses the copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro vinyl ether as the base, and has a sulfone radical as an ion exchange group.

[0003] Among the above-mentioned solid polymer electrolytes, a column etc. is filled up with a granular thing and it is used for manufacture of pure water etc. as an ion exchange column. Moreover, what produced the solid polymer electrolyte in the shape of a thin film begins a solid polymer electrolyte fuel cell, and is used as ion exchange membrane of various electrochemistry cels. If a solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel transforms chemical energy into electrical energy and a fuel cell is taken for an example, fuels, such as hydrogen gas and a methanol, will be supplied to an anode, and oxidizers, such as oxygen gas and a hydrogen peroxide, will be supplied to a cathode, and the current corresponding to the electronic transfer reaction on an anode or a cathode electrode will flow the inside of the solid polymer electrolyte film (inside of ion exchange membrane). The flow of the current is brought about by migration of the cation which faces to a cathode from an anode, or migration of the cation which faces to an anode from a cathode. Migration of this ion is said for migration of ion to take place when water exists in the three-dimensions network layer formed by said ion exchange group. However, when the solid polymer electrolyte film dries, the electric resistance of the solid polymer electrolyte film and the so-called specific resistance become large, and ion conductivity has the property to fall remarkably. So, since specific resistance becomes small so that the solid polymer electrolyte film is carrying out humidity enough, energy loss in case a current flows the inside of the solid polymer electrolyte film decreases, and the solid polymer electrolyte mold fuel cell of high performance can be obtained. Moreover, the solid polymer electrolyte film which fully carried out humidity can prevent the so-called crossover whose oxygen gas supplied to the hydrogen gas supplied to an anode and a cathode passes as it is, and leaks a macromolecule solid-electrolyte membrane.

[0004] Thus, while preventing desiccation of a giant-molecule solid-electrolyte membrane, in order to prevent a crossover and to raise the ion conductivity of the solid polymer electrolyte film, it becomes the important point to carry out water management of the solid polymer electrolyte film fully and appropriately. It is made the indirect humidifying method which a steam is saturated as water management of the conventional solid polymer electrolyte film in the hydrogen gas supplied to an anode, and humidifies the solid polymer electrolyte film indirectly from this, or the structure sandwiched on both sides of the fiber of the shape of hygroscopic throwing in the macromolecule solid-electrolyte membrane, and the direct humidifying method which humidifies the solid polymer electrolyte film directly through said fiber is proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it has the fault which brings about the property fall of a solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel in order said indirect humidifying method follows

fluctuation of the load of a solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel, and cannot control a water vapor pressure enough, but for the solid polymer electrolyte film to dry or to wet a catalyst bed too much conversely. Moreover, there is a fault which only the part brings the property fall of a solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel since diffusion of the hydrogen gas in an electrode catalyst is also checked while pressurization operation is needed, when a partial pressure falls by diluting hydrogen gas, in order to make hydrogen gas supply many steams. By making thickness of the solid polymer electrolyte film thin, and lowering the specific resistance of the solid polymer electrolyte film itself as this cure, the amount of humidification is reduced and the attempt which cancels said fault is also made. However, when thickness is **(ed), there is a fault in which it becomes easy to generate said crossover and a cel electrical potential difference is reduced.

[0006] There is a problem of on the other hand being hard to become fundamental solution in order that thickness may become thick and only a part to make it sandwiches on both sides of fiber may cause an ion conductivity fall by making it the structure which sandwiched throwing-like fiber in the giant-molecule solid-electrolyte membrane like said direct humidifying method, although humidification to a giant-molecule solid-electrolyte membrane can be performed. Therefore, the water management of the conventional giant-molecule solid-electrolyte membrane had many demerits, as described above, and it was not a satisfying thing.

[0007] By having been made in view of such a situation and having the self-generative capacity and maintenance capacity of water, this invention is excellent in ion conductivity and the crossover inhibition effectiveness, and aims at offering the solid polymer electrolyte constituent optimal as objects for electrochemistry cels, such as a solid polymer electrolyte mold fuel cell.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The 1st invention is excellent in ion conductivity and crossover depressor effect by having the self-generative capacity of water. It is a thing about the solid polymer electrolyte constituent improved as film for solid polymer electrolyte mold electrochemistry cels. Perfluorocarbon sulfonic acid, Pori Sall John, a perfluoro carboxylic acid, To the solid polymer electrolyte chosen from the group of the cation exchange resin of styrene-divinylbenzene sulfonic acid, and a styrene-butadiene system anion exchange resin It is chosen from platinum, gold, palladium, a rhodium, iridium, and a ruthenium, hangs down, and is characterized by containing at least one or more of the metal catalysts 0.01 to 80% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte, and changing.

[0009] The 2nd invention by having the maintenance capacity of water in addition to the self-generative capacity of water It is a thing about the solid polymer electrolyte constituent which was excellent in ion conductivity and crossover depressor effect, and was further improved as film of a solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel. To the solid polymer electrolyte chosen from cation exchange resin or an anion exchange resin While making at least one or more of the metal catalysts chosen from platinum, gold, palladium, a rhodium, iridium, and a ruthenium contain 0.01 to 80% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte It is characterized by making the very fine particle and/or fiber of a metallic oxide contain 0.01 to 50% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte, and changing. In addition, although a silica (SiO₂), a titania (TiO₂), an alumina (aluminum 2O₃), a zirconia (Zr 2O₃), a magnesia (MgO), the tin oxide (SnO₂), etc. are used as a metallic oxide, a silica and a titania are desirable especially.

[0010] The result variously studied about amelioration of the solid polymer electrolyte this invention person excelled [solid polymer electrolyte] in ion conductivity and the crossover inhibition effectiveness, Perfluorocarbon sulfonic acid, Pori Sall John, a perfluoro carboxylic acid, To the solid polymer electrolyte chosen from the group of the cation exchange resin of styrene-divinylbenzene sulfonic acid, and a styrene-butadiene system anion exchange resin The solid polymer electrolyte constituent which contained at least one or more of the metal catalysts chosen from platinum, gold, palladium, a rhodium, iridium, and a ruthenium 0.01 to 80% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte It found out that a crossover could be prevented, while having the self-generative capacity of water, carrying out humidity of the giant-molecule solid electrolyte by this and improving ion conductivity.

[0011] That is, if membranes are formed using the solid polymer electrolyte constituent which made said catalyst metal contain and it uses into a solid polymer electrolyte as solid polymer electrolyte film (ion exchange membrane) of a solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel, the hydrogen gas or the methanol and the oxygen gas, or the hydrogen peroxide which crosses the inside of a macromolecule solid-electrolyte membrane will react in the solid polymer electrolyte film, and will generate water. Thus, the giant-molecule solid-electrolyte membrane formed with the giant-molecule solid electrolyte constituent of this invention can carry out humidity of the solid polymer electrolyte film itself by carrying out self-

generation of the water, using the hydrogen gas and oxygen gas to cross conversely. Non-humidified operation is attained while being able to control the property fall of the solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel by humidifying so much from the outside by this, since the humidification from the outside can be reduced or omitted. Moreover, since oxidizers, such as fuels, such as hydrogen gas, and oxygen gas, will not flow to a counter electrode by preventing a crossover, while being able to prevent the fall of a cel electrical potential difference, thickness of the solid polymer electrolyte film can be made thin, specific resistance of the solid polymer electrolyte film itself can be made small, and ion conductivity can be improved.

[0012] Moreover, if it is made the solid polymer electrolyte constituent which made said giant-molecule solid electrolyte which made said metal catalyst contain contain the very fine particle and/or fiber of a metallic oxide, such as a silica and a titania, 0.01 to 50% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte further, the water retention capacity of the water generated in the solid polymer electrolyte film can be raised. Since the generated water is held efficiently by this, while desiccation of the solid polymer electrolyte film is controlled and being able to improve ion conductivity further, the inhibition effectiveness of a crossover can be raised further.

[0013] In this invention, the content of the metal catalyst contained in the state of high distribution in a solid polymer electrolyte is 0.01 - 80 % of the weight to the weight of a solid polymer electrolyte as it was described above, and its 0.1 - 15 % of the weight is preferably desirable. Moreover, the mean particle diameter of said metal catalyst has preferably desirable 0.01 micrometers or less 0.1 micrometers or less. Because, the one where a mean diameter is finer can reduce the amount of catalysts to contain, while the crossover inhibition effectiveness becomes large, since the dispersibility to a giant-molecule solid electrolyte becomes good.

[0014] Moreover, the very fine particle of the metallic oxide contained in the state of high distribution in a solid polymer electrolyte has the crystal structure of amorphism, and its 0.01 micrometers or less are [the first / an average of / grain size] preferably desirable 0.1 micrometers or less. In addition, this metallic oxide has the desirable thing of a high grade and high specific surface area (more than 130m² of BET adsorption methods / g). Moreover, as for the fiber of a metallic oxide, it is desirable for a size to be 5 micrometers or less. Because, when a particle and a size 0.1 micrometers or more are fiber 5 micrometers or more, the effectiveness of reducing the specific resistance of a solid polymer electrolyte constituent does not have the first [an average of] small practical grain size. Moreover, as a content, it is 0.01 - 50 % of the weight to the weight of a solid polymer electrolyte as aforementioned, and it is desirable that it is 0.1 - 20 % of the weight preferably. Because, the content of the metallic oxide contained in a solid polymer electrolyte constituent is no longer accepted for the amelioration effectiveness of specific resistance at 0.01 or less % of the weight or 50 % of the weight or more.

[0015] Moreover, if it mixes the very fine particle and/or the fiber, and the giant-molecule solid electrolyte of said metallic oxide in the condition of having made it suspending and dissolving in the solvent of hydrophilic properties, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, respectively in making a solid polymer electrolyte contain the very fine particle and/or fiber of a metallic oxide, such as a silica and a titania, since the specific resistance of ion exchange membrane will become small, it is desirable. As this reason, it is presumed by using the solvent of a hydrophilic property that the very fine particle and/or fiber of a metallic oxide to contain become that it is easy to contain where said cluster structure formed by the ion exchange group (hydrophilic property) of a solid polymer electrolyte is approached.

[0016] Moreover, as a giant-molecule solid electrolyte containing the very fine particle and/or fiber of said metal catalyst and a metallic oxide, the cation exchange resin of perfluorocarbon sulfonic acid, Pori Sall John, a perfluoro carboxylic acid, and styrene-divinylbenzene sulfonic acid, a styrene-butadiene system anion exchange resin, etc. can be used as aforementioned. Especially perfluorocarbon sulfonic acid (trade name -- Nafion) is excellent in chemical resistance and thermal resistance, and suitable.

[0017] Next, an example of the membrane formation approach in the case of using manufacture of the solid polymer electrolyte constituent of this invention and the constituent of this invention as solid polymer electrolyte film (ion exchange membrane) of a solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel is explained.

(A) When making only a metal catalyst contain.

The 5-% of the weight isopropanol solution of the above mentioned solid polymer electrolyte is slushed into a film molding container, and after room temperature desiccation, reduced pressure drying is carried out by 60-degreeC, and isopropanol is removed and membranes are formed. Next, it is immersed, said solid polymer electrolyte film is shaken by 60-degreeC for 5 hours, and a silica content solid polymer electrolyte

is made to carry out displacement adsorption of the platinum complex into distilled water containing the platinum ammine complex of the amount of 20 times when presupposing that an one-mol platinum complex exchanges to two mols of ion exchange groups in a solid polymer electrolyte. Next, it is immersed with distilled water into distilled water which contains the 20 time equivalence of a hydrazine after 4-hour or more washing, it shakes by 60-degreeC for 5 hours, and a platinum particle is deposited in a silica content solid polymer electrolyte. Next, after processing with the hydrochloric acid of 4 mol concentration, making an ion exchange group protonate, and fully washing, it dries.

[0018] Thereby, the solid polymer electrolyte film which made the solid polymer electrolyte high-distribute a metal catalyst is producible.

(B) When making a metal catalyst and a metallic oxide contain.

First, the 5-% of the weight isopropanol solution of the above mentioned solid polymer electrolyte, As opposed to said solid polymer electrolyte weight The very fine particle and/or fiber of a metallic oxide equivalent to 0.01 - 50 % of the weight for example, trade name -- it obtained by hydrolysis of a silica with Aerosil 380, a product [made from Japanese Aerosil], and a grain size [first / an average of] of 0.007 micrometers, or a titanium compound (chemical formula Ti [OCH (CH₃)₂]) -- The isopropanol dispersion liquid (concentration -- 5 g/l) which can use a titania with a grain size [first / an average of] of 0.005 micrometers etc. are mixed, and it stirs well with an ultrasonic homogenizer. Next, this solution is slushed into a film molding container, and after room temperature desiccation, reduced pressure drying is carried out by 60-degreeC, and isopropanol is removed and membranes are formed. In addition, membrane formation by extrusion molding or screen-stencil is also possible. Moreover, it is the approach of applying said very fine particle and/or fiber to the front face of the film directly as a modification which makes a solid polymer electrolyte contain said very fine particle and/or fiber, after producing a solid polymer electrolyte, and embedding a very fine particle and/or fiber by heating sticking-by-pressure processing of a hotpress etc. after that at a surface layer. In this case, it is made for the very fine particle of a solid polymer electrolyte film front face and/or the content of fiber to become 0.01 - 50% of the weight.

[0019] Next, how to make the metallic-oxide content solid polymer electrolyte film produced by the above-mentioned approach contain a platinum particle additionally as a metal catalyst is explained. First, it is immersed, said metallic-oxide content solid polymer electrolyte film is shaken by 60-degreeC for 5 hours, and a metallic-oxide content solid polymer electrolyte is made to carry out displacement adsorption of the platinum complex into distilled water containing the platinum ammine complex of the amount of 20 times when presupposing that an one-mol platinum complex exchanges to two mols of ion exchange groups in a solid polymer electrolyte. Next, it is immersed with distilled water into distilled water which contains the 20 time equivalence of a hydrazine after 4-hour or more washing, it shakes by 60-degreeC for 5 hours, and a platinum particle is deposited in a metallic-oxide content solid polymer electrolyte. Next, after processing with the hydrochloric acid of 4 mol concentration, making an ion exchange group protonate, and fully washing, it dries.

[0020] Thereby, the solid polymer electrolyte film which made the solid polymer electrolyte high-distribute a metal catalyst and a metallic oxide is producible. In addition, a metallic oxide may be made to support platinum with a metal particle beforehand, and a solid polymer electrolyte may be made to mix the metallic oxide in after an appropriate time by said technique. As explained above, since the solid polymer electrolyte constituent of this invention is excellent in ion conductivity and the crossover inhibition effectiveness by having the self-generative capacity and maintenance capacity of water, it begins a solid polymer electrolyte mold fuel cell, and is useful for the application as ion exchange membrane of electrochemistry cel, such as an ion-exchange-membrane oxygen sensor, a water electrolysis cel by the ion-exchange-membrane method, and ion-exchange-membrane mold acetaldehyde composition. And when using as an anode, a solid polymer electrolyte layer, and a solid polymer electrolyte layer of the electrochemistry cel which consists of a cathode, it is desirable to use what made this solid polymer electrolyte constituent preferably the shape of an about 0.05-0.1mm thin film about 0.03-0.2mm.

[0021]

[Function] Since it was made for the solid polymer electrolyte constituent of this invention to contain the metal catalyst (for mean particle diameter to be 0.1 micrometers or less) of a very fine particle 0.01 to 80% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte in a solid polymer electrolyte, it can have the self-generative capacity of water. A crossover can be prevented, while carrying out humidity of the giant-molecule solid electrolyte and improving ion conductivity by this.

[0022] That is, if this solid polymer electrolyte constituent is formed and it uses as solid polymer electrolyte film (ion exchange membrane) of a solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel, water is generable,

using conversely the gas or the liquid (for example, oxygen gas and a hydrogen peroxide) of the gas of the fuel which crosses the inside of a macromolecule solid-electrolyte membrane or a liquid (for example, hydrogen gas and a methanol), and an oxidizing quality. Even if the solid polymer electrolyte constituent itself has the self-generative capacity of water and it does not supply water from the exterior by this, humidity of the solid polymer electrolyte film can be carried out. Moreover, since hydrogen gas and oxygen gas will not flow to a counter electrode by preventing a crossover, while being able to prevent the fall of a cel electrical potential difference, thickness of the solid polymer electrolyte film can be made thin, and specific resistance of the solid polymer electrolyte film itself can be made small.

[0023] Moreover, if it is made the solid polymer electrolyte constituent which made said solid polymer electrolyte which made said metal catalyst contain contain the very fine particle and/or fiber of a metallic oxide 0.01 to 50% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte further, the maintenance capacity of the water generated in the solid polymer electrolyte film can be raised. Therefore, if the solid polymer electrolyte constituent of this invention is used, a powerful solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel can be made.

[0024]

[Example] Next, although the desirable example of the solid polymer electrolyte constituent concerning this invention is indicated, this example does not limit this invention.

(Example 1) In order to investigate the effectiveness of having made the giant-molecule solid electrolyte containing a catalyst metal and a silica, or a titania, the solid polymer electrolyte fuel cell was produced for the film which formed membranes with the solid polymer electrolyte constituent of this invention as solid polymer electrolyte film, and the cell characteristic test in a humidification condition and the condition of not humidifying was performed. Drawing 1 and drawing 2 R> 2 are the structures of the produced solid polymer electrolyte mold fuel cell, and the cathode charge collector with which in 1 a cathode catalyst bed and 3 have an anode catalyst bed, and, as for 4, the solid polymer electrolyte film (ion exchange membrane) and 2 have the supply path 5 of oxygen, the anode charge collector with which 6 has the supply path 7 of hydrogen, and 8 show the sealant.

[0025] And three kinds of film as follows was produced as solid polymer electrolyte film 1, and all thickness was unified into 60 micrometers. Moreover, the cathode catalyst bed 2, the anode catalyst bed 3, the cathode charge collector 4 that has the supply path 5 of oxygen, the anode charge collector 6 which has the supply path 7 of hydrogen, and the sealant 8 used the common thing altogether.

** Cell A -- The solid polymer electrolyte film which made Nafion contain platinum by the manufacture and the membrane formation approach (A) of a solid polymer electrolyte constituent which were mentioned above is used. The content of the platinum catalyst of this solid polymer electrolyte film was made into 5.8 % of the weight to Nafion.

[0026] ** Cell B -- The solid polymer electrolyte film which made Nafion contain platinum and a silica is used by the manufacture and the membrane formation approach (B) of a solid polymer electrolyte constituent which were mentioned above. The content of the platinum catalyst of this solid polymer electrolyte film made the content of a silica 5 % of the weight to Nafion 5.8% of the weight to Nafion.

** Cell C -- The solid polymer electrolyte film which made Nafion contain platinum and a titania is used by the manufacture and the membrane formation approach (B) of a giant-molecule solid electrolyte constituent which were mentioned above. The content of the platinum catalyst of this giant-molecule solid-electrolyte membrane made the content of a titania 5 % of the weight to Nafion 5.8% of the weight to Nafion.

** Cell D -- The solid polymer electrolyte film of only Nafion was used as an example of a comparison.

[0027] Moreover, the service condition was performed on condition that the following.

Reactant gas -- Hydrogen (anode side), oxygen (cathode side)

Cel operating temperature -- 80-degreeC cel operating pressure -- Conditions of atmospheric pressure and others -- The resistance when not taking out a current about humidification (indirect humidification by the anode gas beforehand humidified by 80-degreeC) or no humidifying, and said each cells A, B, and C was measured, and the result was shown in drawing 3 . Moreover, the current density in IR lump in 650mV under humidification operation and non-humidified operation was measured about said each cell, and the result was shown in drawing 4 .

[0028] although the resistance of each cell is almost equivalent when it humidifies from the result of drawing 3 -- the resistance in not humidifying -- Cell D -- 32.3-ohmcm² it is -- a thing -- receiving -- Cells A and B -- 0.19-ohmcm² and Cell C -- 0.15-ohmcm² The clearly low value was shown. Water is generated by the hydrogen gas and oxygen gas which cross a giant-molecule solid-electrolyte membrane, and this is considered to be that to which the resistance of the solid polymer electrolyte film became low by this.

[0029] Moreover, in humidification operation, sufficient property is acquired from the result of drawing 4 also in Cell D, and current density becomes higher than Cells A, B, and C. As a reason Cell D shows high current density compared with Cells A, B, and C, the flow of a current is large and it is possible to collect into the solid polymer electrolyte film, without water falling out because there are platinum and a silica near the limiting current which generates many water. However, by non-humidified operation, it begins and Cells D are 6 mA/cm². When the small current value was passed, a cel electrical potential difference was not able to exceed -1V, and it was not able to operate. On the other hand, for 105 mA/cm² and Cell B, 381 mA/cm² and Cell C are [Cell A] 450 mA/cm². Current density was shown. Especially the thing for which Cells B and C showed high current density is considered for preventing desiccation of the solid polymer electrolyte film by holding the water with which water was generated by the catalysis of the platinum in a giant-molecule solid-electrolyte membrane, and the hydrogen gas and oxygen gas which cross a giant-molecule solid-electrolyte membrane were generated by the silica or the titania.

[0030] From the above-mentioned result, although the current density at the time of non-humidified operation of Cells A, B, and C still is not efficiently enough small compared with the time of humidification operation, it has suggested that non-humidified operation is possible.

(Example 2) Using the cells A, B, C, and D produced in the example 1, humidification temperature investigates the relation between 80-degreeC, and the current density and operation time in 40-degreeC, and shows the result to drawing 5. In addition, in advance of the test, the solid polymer electrolyte film was compulsorily dried through the dry gas on each cell. This is for investigating more clearly the effectiveness of having made the giant-molecule solid-electrolyte membrane containing a metal catalyst or a metal catalyst, a silica and a metal catalyst, and a titania. Moreover, the cel operating temperature was performed at the same temperature as humidification temperature, and measurement of current density was performed from the time of starting heating of a humidification pot.

[0031] consequently, drawing 5 shows -- as -- the case of 80-degreeC humidification -- Cells A, B, C, and D -- abbreviation -- although the same characteristic curve is drawn -- Cells A, B, and C -- Cell D -- comparing -- a standup -- early -- the inclination was seen. Since the self-generative capacity of water has Cells A, B, and C, this is considered to be what is made to carry out humidity of the solid polymer electrolyte film from the interior, and raises ion conductivity promptly even when [when the temperature of the humidification pot made to generate a humidification steam is still low] there is little humidification to hydrogen gas.

[0032] On the other hand, although there was an inclination for Cells A, B, and C to become the standup of a loose inclination compared with the case of 80-degreeC humidification to only current density with very small Cell D being obtained in 40-degreeC humidification, current density comparable as the case of 80-degreeC humidification was able to be obtained. Thus, since equivalent current density is obtained even if it falls in humidification temperature, i.e., an operating temperature, by forming the solid polymer electrolyte constituent of this invention, and using as solid polymer electrolyte film of a solid polymer electrolyte mold fuel cell and heating time until it makes a humidification pot and a cel into an operating temperature becomes short while becoming the effectiveness rise of electric generating power, start-up time amount can be shortened.

[0033] In addition, although the solid polymer electrolyte film was compulsorily dried through the dry gas in advance of the test on each cell by this test in order to investigate more clearly the effectiveness of having made the giant-molecule solid-electrolyte membrane containing a metal catalyst or a metal catalyst, a silica and a metal catalyst, and a titania, in the case of real operation, the minute amount style of hydrogen gas and the oxygen gas is carried out to the solid polymer electrolyte film at the time of shutdown. Since water is generated by the metal catalyst of the solid polymer electrolyte film and the solid polymer electrolyte film does not dry in the time of shutdown by this, either, the standup of the current density at the time of a start up can be carried out more early.

[0034]

[Effect of the Invention] The giant-molecule solid electrolyte constituent of the 1st invention made the giant-molecule solid electrolyte chosen from cation exchange resin or an anion exchange resin contain at least one or more of the metal catalysts chosen from platinum, gold, palladium, a rhodium, iridium, and a ruthenium 0.01 to 80% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte. Moreover, the giant-molecule solid electrolyte constituent of the 2nd invention made the giant-molecule solid electrolyte constituent of the 1st invention contain the very fine particle and/or fiber of a metallic oxide, such as a silica and a titania, 0.01 to 50% of the weight to the weight of said solid polymer electrolyte further. If these solid polymer electrolyte constituents are used as solid polymer electrolyte film for electrochemistry cels, such as a solid polymer electrolyte mold fuel cell, (ion exchange membrane), since it can have the maintenance

capacity of water by this in addition to the self-generative capacity of water, the following effectiveness can be done so and a powerful solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel can be produced.

[0035] ** Since the solid polymer electrolyte film has the self-generative capacity and maintenance capacity of water, the amount of humidification from the outside can be reduced. The property fall of the solid polymer electrolyte mold electrochemistry cel by this humidifying so much from the outside can be controlled.

** Since an operating temperature can be made low by the ability reducing the amount of humidification from the outside, while being able to aim at the effectiveness rise of electric generating power, the start-up time amount at the time of a start up can be shortened.

[0036] ** If the minute amount style of the gas of a fuel, the gas of a liquid and an oxidizing quality, or the liquid is carried out to the solid polymer electrolyte film at the time of shutdown, while water will be generated by the metal catalyst of a macromolecule solid-electrolyte membrane, the generated water can be held to metallic oxides, such as a silica and a titania. Thereby, since the solid polymer electrolyte film does not dry in shutdown, the standup of the current density at the time of a start up can be carried out early.

[0037] ** Since the solid polymer electrolyte film has the self-generative capacity and maintenance capacity of water, non-humidified operation is possible.

** Since the gas or the liquid of the gas of a fuel or a liquid, and an oxidizing quality will not flow to a counter electrode by the ability preventing a crossover, the fall of a cel electrical potential difference can be prevented.

** By the ability preventing a crossover, thickness of the solid polymer electrolyte film can be made thin, specific resistance of the solid polymer electrolyte film itself can be made small, and ion conductivity can be improved.

[Translation done.]

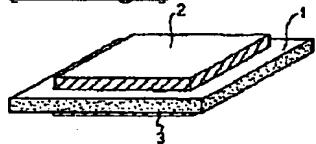
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

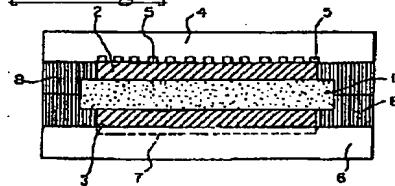
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

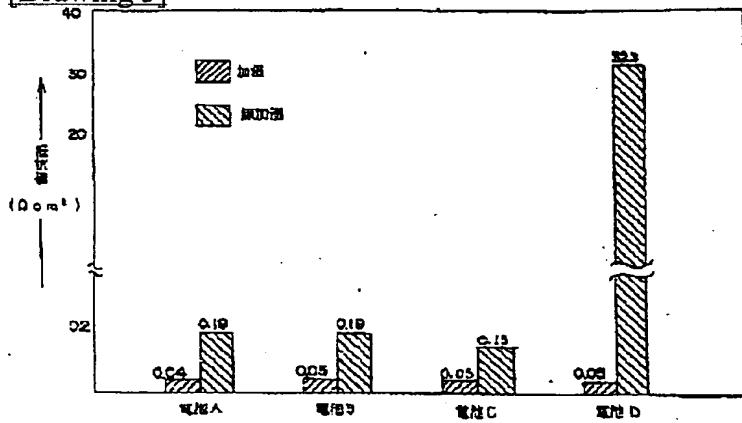
[Drawing 1]



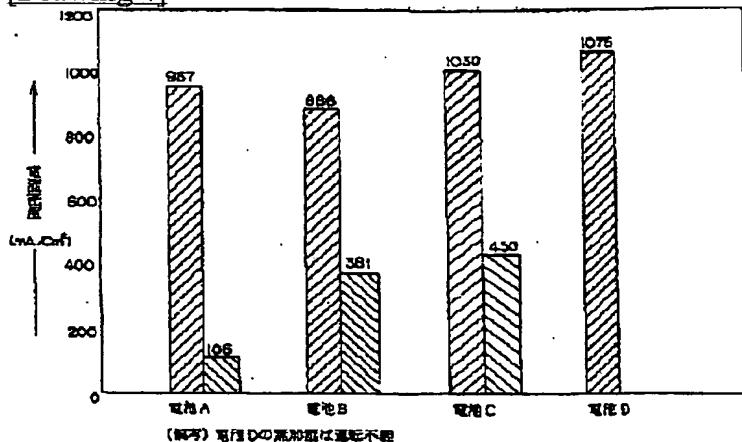
[Drawing 2]



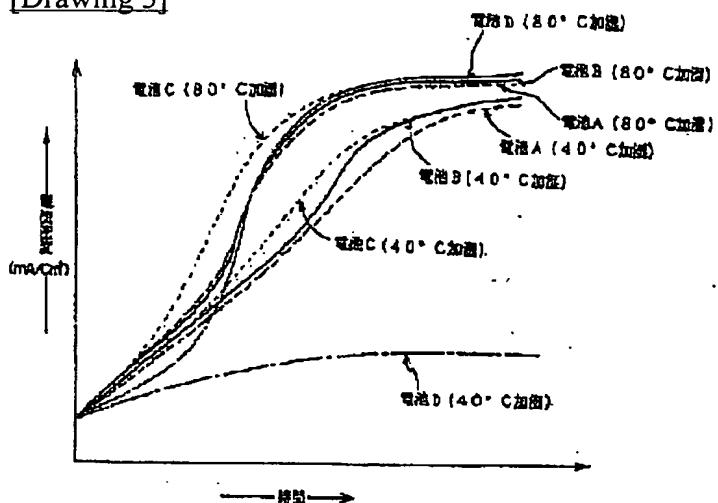
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090111
(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl. C08K 3/08
C08K 3/22
C08L101/00
H01M 8/02

(21)Application number : 06-159132 (71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK
WATANABE MASAHIRO
(22)Date of filing : 17.06.1994 (72)Inventor : WATANABE MASAHIRO
UCHIDA HIROYUKI

(30)Priority
Priority number : 05172683 Priority date : 18.06.1993 Priority country : JP

(54) SOLID POLYELECTROLYTE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which is excellent in ion conductivity and crossover inhibition effect and is the most suitable as a membrane for an electrochemical cell, such as a solid-polyelectrolyte fuel cell, by imparting the capabilities of self-formation and retention of water to the compsn.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises a solid polyelectrolyte comprising a cation exchange resin and/or an anion exchange resin and contg. 0.01–80wt.% (based on the polyelectrolyte) at least one metal catalyst selected from the group consisting of platinum, gold, palladium, rubidium, iridium, and ruthenium and 0.01–50wt.% (based on the polyelectrolyte) fine particles and/or fiber of metal oxide such as silica or titania.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3375200
[Date of registration] 29.11.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90111

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 3/08	KAB			
3/22	KAE			
C 08 L 101/00				
H 01 M 8/02	P 9062-4K			

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平6-159132

(22)出願日 平成6年(1994)6月17日

(31)優先権主張番号 特願平5-172683

(32)優先日 平5(1993)6月18日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年4月1日
「日経マテリアル&テクノロジー 1994年No. 140」
に発表

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社
東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71)出願人 000218166

渡辺 政廣
山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72)発明者 渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地8

(72)発明者 内田 裕之

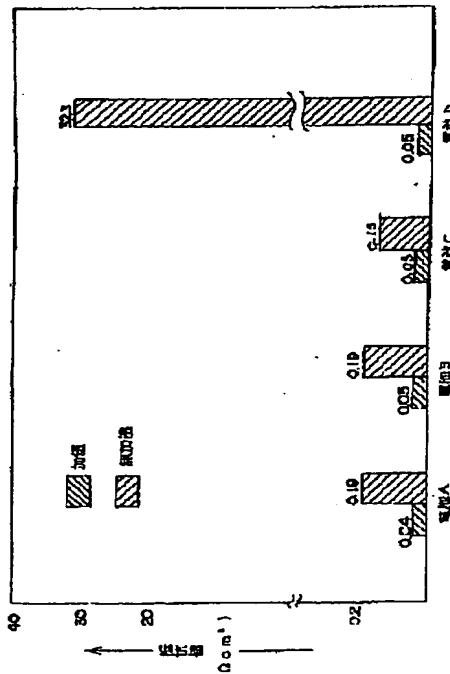
山梨県甲府市大手1丁目4番地4号棟11号
室

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質組成物

(57)【要約】

【目的】 水の自己生成能力及び保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れ、高分子固体電解質型燃料電池等の電気化学セル用の膜として最適な高分子固体電解質組成物を提供する。

【構成】 カチオン交換樹脂及び／又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ルビジウム、イリジウム及びルテニウムの金属触媒の中から少なくとも1つ以上を前記高分子固体電解質に対して0.01～80重量%の含有させると共に、シリカやチタニア等の金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～50重量%含有してなる、高分子固体電解質組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~80重量%含有させて成ることを特徴とする高分子固体電解質組成物。

【請求項2】カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~80重量%含有せると共に、金属酸化物の微細粒子及び／又は纖維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~50重量%含有させて成ることを特徴とする高分子固体電解質組成物。

【請求項3】前記金属酸化物がシリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、マグネシア及び酸化スズより選ばれた1種であることを特徴とする請求項2の高分子固体電解質組成物。

【請求項4】上記酸化物がシリカ又はチタニアであることを特徴とする請求項2の高分子固体電解質組成物。

【請求項5】前記カチオン交換樹脂はパーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルファン、パーフルオロカルボン酸、ステレンージビニルベンゼンスルファン酸の中から選ばれたことを特徴とする請求項1、2、3又は4の高分子固体電解質組成物。

【請求項6】前記アニオン交換樹脂はステレンーブタジエン系アニオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1、2、3又は4の高分子固体電解質組成物。

【請求項7】前記金属触媒は平均粒径が0.1μm以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6の高分子固体電解質組成物。

【請求項8】前記金属酸化物の微細粒子は平均一次粒度が0.1μm以下であると共に、前記金属酸化物の纖維は太さが6μm以下であることを特徴とする請求項2、3、4、5、6又は7記載の高分子固体電解質組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れた高分子固体電解質組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の高分子固体電解質としてはパーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルファン、パーフルオロカルボン酸、ステレンージビニルベンゼンスルファン酸のカチオン交換樹脂及びステレンーブタジエン系アニオン交換樹脂が知られている。特に、パーフルオロカーボンスルホン酸は、デュポン社が開発したフッ素化樹脂で商品名ナフィオンとして知られており、化学的安定性、耐熱性に優れた高分子固体電解質として注目されて

いる。ナフィオンはテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体をベースとし、イオン交換基としてスルホン基を有したものである。

【0003】上記した高分子固体電解質のうち粒状のものは、カラム等に充填し、イオン交換カラムとして純水の製造等に使用されている。また、高分子固体電解質を薄膜状に製膜したものは、高分子固体電解質燃料電池をはじめ、種々の電気化学セルのイオン交換膜として用いられている。高分子固体電解質型電気化学セルは化学エネルギーを電気エネルギーに変換するもので、例えば燃料電池を例にとると、アノードに水素ガスやメタノール等の燃料が、またカソードに酸素ガスや過酸化水素等の酸化剤が供給され、アノード又はカソード電極上での電子授受反応に対応する電流が高分子固体電解質膜中（イオン交換膜中）を流れる。その電流の流れは、アノードからカソードに向かっての陽イオンの移動、又はカソードからアノードに向かっての陽イオンの移動によってもたらされる。このイオンの移動は、前記イオン交換基で形成される三次元ネットワーク層内に水が存在することによりイオンの移動が起こると言われている。しかし、高分子固体電解質膜が乾燥すると、高分子固体電解質膜の電気抵抗、所謂比抵抗が大きくなりイオン伝導性は著しく低下する性質がある。それ故、高分子固体電解質膜が充分湿潤しているほど比抵抗が小さくなるので、高分子固体電解質膜中で電流が流れる時のエネルギー損失が少くなり高性能の高分子固体電解質型燃料電池を得ることができる。また、充分に湿潤した高分子固体電解質膜は、例えば、アノードに供給される水素ガス及びカソードに供給される酸素ガスが高分子固体電解質膜をそのまま通りぬけてリークする所謂クロスオーバーを阻止することができる。

【0004】このように、高分子固体電解質膜の乾燥を防止すると共にクロスオーバーを阻止して高分子固体電解質膜のイオン伝導性を向上させるには、高分子固体電解質膜を充分且つ適切に水管理することが重要なポイントになる。このことから、従来の高分子固体電解質膜の水管理として、アノードに供給する水素ガスに水蒸気を飽和させて高分子固体電解質膜を間接的に加湿する間接加湿法、又は、高分子固体電解質膜に吸湿性の撚糸状の纖維を挟んでサンドイッチした構造にし、前記纖維を介して高分子固体電解質膜を直接的に加湿する直接加湿法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記間接加湿法は、高分子固体電解質型電気化学セルの負荷の変動に追従して、水蒸気圧を充分制御できず、高分子固体電解質膜が乾燥したり、逆に触媒層を濡らし過ぎる為、高分子固体電解質型電気化学セルの特性低下をもたらす欠点がある。また、水素ガスに多くの水蒸気を供給させる為、水素ガスが希釈されてその分だけ分圧が低下

することにより加圧運転が必要になると共に、電極触媒中の水素ガスの拡散も阻害される為、高分子固体電解質型電気化学セルの特性低下をもたらす欠点がある。この対策として、高分子固体電解質膜の膜厚を薄くして高分子固体電解質膜自体の比抵抗を下げるにより加湿量を低減し、前記欠点を解消する試みもなされている。しかし、膜厚を薄すると、前記クロスオーバーが発生し易くなり、セル電圧を低下させる欠点がある。

【0006】一方、前記直接加湿法のように、高分子固体電解質膜に撚糸状の纖維をサンドイッチした構造にすることで、高分子固体電解質膜への加湿はできるものの、纖維を挟んでサンドイッチにする分だけ膜厚が厚くなりイオン伝導性の低下を招く為、根本的な解決にはなりにくいという問題がある。従って、従来の高分子固体電解質膜の水管理は上記したようにデメリットが多く、満足できるものではなかった。

【0007】本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、水の自己生成能力及び保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れ、高分子固体電解質型燃料電池等の電気化学セル用として最適な高分子固体電解質組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決する為の手段】第1の発明は、水の自己生成能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー抑制効果に優れ、高分子固体電解質型電気化学セル用の膜として改良された高分子固体電解質組成物に関するものであって、パーカルオロカーボンスルホン酸、ポリサルファン、パーカルオロカルボン酸、スチレンジビニルベンゼンスルファン酸のカチオン交換樹脂及びスチレン-ブタジエン系アニオン交換樹脂の群から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~80重量%含有して成ることを特徴とする。

【0009】第2の発明は、水の自己生成能力に加え水の保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー抑制効果に優れ、高分子固体電解質型電気化学セルの膜として更に改良された高分子固体電解質組成物に関するものであって、カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~80重量%含有させると共に、金属酸化物の微細粒子及び/又は纖維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~50重量%含有させて成ることを特徴とする。なお、金属酸化物としてはシリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、アルミナ(Al₂O₃)、ジルコニア(Zr₂O₅)、

マグネシア(MgO)、酸化スズ(SnO₂)などが用いられるが、中でもシリカ、チタニアが望ましい。

【0010】本発明者は、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れた高分子固体電解質の改良について種々研究した結果、パーカルオロカーボンスルホン酸、ポリサルファン、パーカルオロカルボン酸、スチレンジビニルベンゼンスルファン酸のカチオン交換樹脂及びスチレン-ブタジエン系アニオン交換樹脂の群から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~80重量%含有した高分子固体電解質組成物は、水の自己生成能力を有し、これにより、高分子固体電解質を湿润させてイオン伝導性を改良すると共に、クロスオーバーを阻止できることを見だした。

【0011】即ち、高分子固体電解質中に前記触媒金属を含有させた高分子固体電解質組成物を用いて成膜して、高分子固体電解質型電気化学セルの高分子固体電解質膜（イオン交換膜）として用いると、高分子固体電解質膜中をクロスオーバーする水素ガス又はメタノール及び酸素ガス又は過酸化水素が高分子固体電解質膜中で反応して水を生成する。このように、本発明の高分子固体電解質組成物で成膜された高分子固体電解質膜は、クロスオーバーしてくる水素ガス及び酸素ガスを逆に利用して水を自己生成することにより自ら高分子固体電解質膜を湿润させることができる。これにより、外部からの加湿を低減又は省略できるので、外部から多量に加湿することによる高分子固体電解質型電気化学セルの特性低下を抑制することができると共に、無加湿運転が可能になる。また、クロスオーバーが阻止されることにより水素ガス等の燃料及び酸素ガス等の酸化剤が対極に流れなくなるので、セル電圧の低下を防止することができると共に、高分子固体電解質膜の膜厚を薄くして高分子固体電解質膜自体の比抵抗を小さくし、イオン伝導性を改良することができる。

【0012】また、前記金属触媒を含有させた前記高分子固体電解質に、更にシリカやチタニアなどの金属酸化物の微細粒子及び/又は纖維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~50重量%含有させた高分子固体電解質組成物にすると、高分子固体電解質膜中で生成された水の保水能力を向上させることができる。これにより、生成された水が効率よく保持されるので、高分子固体電解質膜の乾燥が抑制され、イオン伝導性を更に改良できると共に、クロスオーバーの阻止効果を更に向上させることができる。

【0013】本発明において、高分子固体電解質に高分散状態で含有される金属触媒の含有量は、前記した通り高分子固体電解質の重量に対して0.01~80重量%

で、好ましくは0.1～1.5重量%が望ましい。また、前記金属触媒の平均粒径は、0.1μm以下、好ましくは0.01μm以下が望ましい。なぜなら、平均粒径が細かい方が高分子固体電解質への分散性が良くなるので、クロスオーバー阻止効果が大きくなると共に、含有する触媒量を低減することができる。

【0014】また、高分子固体電解質に高分散状態で含有される金属酸化物の微細粒子は無定形の結晶構造を有し、平均一次粒度が0.1μm以下、好ましくは0.01μm以下が望ましい。尚、この金属酸化物は高純度、高比表面積（BET法130m²/g以上）のものが好ましい。また、金属酸化物の纖維は太さが5μm以下であることが望ましい。なぜなら、平均一次粒度が0.1μm以上の粒子及び太さが5μm以上の纖維の場合は、高分子固体電解質組成物の比抵抗を低下させる効果が小さく実用的でない。また、含有量としては、前記の通り高分子固体電解質の重量に対して0.01～5.0重量%であり、好ましくは0.1～2.0重量%であることが望ましい。なぜなら、高分子固体電解質組成物に含有される金属酸化物の含有率が0.01重量%以下又は5.0重量%以上では、比抵抗の改良効果が認められなくなる。

【0015】また、シリカ、チタニア等金属酸化物の微細粒子及び／又は纖維を高分子固体電解質に含有させる場合には、前記金属酸化物の微細粒子及び／又は纖維及び高分子固体電解質を夫々メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の親水性の溶剤に懸濁又溶解させた状態で混合すると、イオン交換膜の比抵抗が小さくなるので望ましい。この理由としては、親水性の溶剤を用いることにより、含有される金属酸化物の微細粒子及び／又は纖維が高分子固体電解質のイオン交換基（親水性）で形成される前記クラスター構造に近接した状態で含有され易くなることが推定される。

【0016】また、前記金属触媒及び金属酸化物の微細粒子及び／又は纖維を含有する高分子固体電解質としては、前記の通りパーカルオロカーボンスルホン酸、ポリサルファン、パーカルオロカルボン酸、スチレンジビニルベンゼンスルファン酸のカチオン交換樹脂及びスチレン-ブタジエン系アニオン交換樹脂等を用いることができる。特に、パーカルオロカーボンスルホン酸（商品名…ナフィオン）は、耐薬品性、耐熱性に優れており好適である。

【0017】次に、本発明の高分子固体電解質組成物の製造、及び本発明の組成物を高分子固体電解質型電気化学セルの高分子固体電解質膜（イオン交換膜）として用いる場合の成膜方法の一例について説明する。

（A）金属触媒のみを含有させる場合。

前記した高分子固体電解質の5重量%イソプロパノール溶液を、膜成型容器に流し込み室温乾燥後、60°Cで減圧乾燥してイソプロパノールを除去して成膜する。次に、高分子固体電解質中のイオン交換基2モルに対して

1モルの白金錯体が交換するとした時の20倍量の白金アンミン錯体を含む蒸留水中に、前記高分子固体電解質膜を浸漬し、60°Cで5時間振盪して白金錯体をシリカ含有高分子固体電解質に置換吸着させる。次に、蒸留水で4時間以上洗浄後、ヒドラジンの20倍等量を含む蒸留水中に浸漬し、60°Cで5時間振盪して白金微粒子をシリカ含有高分子固体電解質中に析出させる。次に、4モル濃度の塩酸で処理してイオン交換基をプロトン化させた後、充分に洗浄してから乾燥する。

【0018】これにより、高分子固体電解質に金属触媒を高分散させた高分子固体電解質膜を作製することができる。

（B）金属触媒と金属酸化物を含有させる場合。

先ず、前記した高分子固体電解質の5重量%イソプロパノール溶液と、前記高分子固体電解質重量に対して0.01～5.0重量%相当の金属酸化物の微細粒子及び／又は纖維（例えば、商品名…エロジル380、日本エロジル社製、平均一次粒度0.007μmのシリカやチタン化合物（化学式Ti[OCH(CH₃)₂]）の加水分解で得た、平均一次粒度0.005μmのチタニア等を用いることができる）のイソプロパノール分散液（濃度…5g/l）を混合して超音波ホモジナイザーで良く攪拌する。次に、この溶液を膜成型容器に流し込み室温乾燥後、60°Cで減圧乾燥してイソプロパノールを除去して成膜する。尚、押し出し成型又はスクリーン印刷による成膜も可能である。また、前記微細粒子及び／又は纖維を高分子固体電解質に含有させる変形例としては、高分子固体電解質を製膜した後にその膜の表面に前記微細粒子及び／又は纖維を直接塗布し、その後にホットプレス等の加熱圧着処理等により表面層に微細粒子及び／又は纖維を埋め込む方法である。この場合、高分子固体電解質膜表面の微細粒子及び／又は纖維の含有率が0.01～5.0重量%になるようにする。

【0019】次に、上記方法で作製した金属酸化物含有高分子固体電解質膜に、金属触媒として白金微粒子を附加的に含有させる方法を説明する。先ず、高分子固体電解質中のイオン交換基2モルに対して1モルの白金錯体が交換するとした時の20倍量の白金アンミン錯体を含む蒸留水中に、前記金属酸化物含有高分子固体電解質膜を浸漬し、60°Cで5時間振盪して白金錯体を金属酸化物含有高分子固体電解質に置換吸着させる。次に、蒸留水で4時間以上洗浄後、ヒドラジンの20倍等量を含む蒸留水中に浸漬し、60°Cで5時間振盪して白金微粒子を金属酸化物含有高分子固体電解質中に析出させる。次に、4モル濃度の塩酸で処理してイオン交換基をプロトン化させた後、充分に洗浄してから乾燥する。

【0020】これにより、高分子固体電解質に金属触媒及び金属酸化物を高分散させた高分子固体電解質膜を作製することができる。尚、金属酸化物に予め白金を金属微粒子で担持させて、かかる後にその金属酸化物を前記

手法により高分子固体電解質に混入させても良い。以上説明したように、本発明の高分子固体電解質組成物は、水の自己生成能力と保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れているので、高分子固体電解質型燃料電池をはじめ、イオン交換膜酸素センサー、イオン交換膜法による水電解セル、イオン交換膜型アセトアルデヒド合成等の電気化学セルのイオン交換膜としての用途に有用である。そして、アノード、高分子固体電解質層、カソードから成る電気化学セルの高分子固体電解質層として用いる場合は、この高分子固体電解質組成物を0.03~0.2mm程度、好ましくは0.05~0.1mm程度の薄膜状にしたもの用いることが望ましい。

【0021】

【作用】本発明の高分子固体電解質組成物は、高分子固体電解質に微細粒子の金属触媒（平均粒径が0.1μm以下）を、前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~8.0重量%含有されるようにしたので、水の自己生成能力を有することができる。これにより、高分子固体電解質を湿潤させてイオン伝導性を改良すると共に、クロスオーバーを阻止できる。

【0022】即ち、この高分子固体電解質組成物を成膜して高分子固体電解質型電気化学セルの高分子固体電解質膜（イオン交換膜）として用いると、高分子固体電解質膜中をクロスオーバーしてくる燃料のガス又は液体（例えば水素ガスやメタノール）及び酸化性のガス又は液体（例えば酸素ガスや過酸化水素）を逆に利用して水を生成することができる。これにより、高分子固体電解質組成物自体が水の自己生成能力を有し、外部から水を供給しなくとも、高分子固体電解質膜を湿潤させることができる。また、クロスオーバーが阻止されることにより水素ガス及び酸素ガスが対極に流れなくなるので、セル電圧の低下を防止することができると共に、高分子固体電解質膜の膜厚を薄くして高分子固体電解質膜自体の比抵抗を小さくすることができる。

【0023】また、前記金属触媒を含有させた前記高分子固体電解質に、更に金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~5.0重量%含有させた高分子固体電解質組成物になると、高分子固体電解質膜中で生成された水の保持能力を向上させることができる。従って、本発明の高分子固体電解質組成物を用いれば、性能の良い高分子固体電解質型電気化学セルを作ることができる。

【0024】

【実施例】次に、本発明に係る高分子固体電解質組成物の好ましい実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

（実例1）高分子固体電解質に触媒金属及びシリカ又はチタニアを含有させた効果を調べるために、本発明の高分子固体電解質組成物で成膜した膜を、高分子固体電解質

膜として高分子固体電解質燃料電池を作製し、加湿状態及び無加湿状態での電池特性試験を行った。図1及び図2は作製した高分子固体電解質型燃料電池の構造であり、1は高分子固体電解質膜（イオン交換膜）、2はカソード触媒層、3はアノード触媒層、4は酸素の供給通路5を有するカソード集電体、6は水素の供給通路7を有するアノード集電体、8はシール材を示している。

【0025】そして、高分子固体電解質膜1として次の3通りの膜を作製し、膜厚はすべて60μmに統一した。また、カソード触媒層2、アノード触媒層3、酸素の供給通路5を有するカソード集電体4、及び水素の供給通路7を有するアノード集電体6及びシール材8は全て共通のものを使用した。

①電池A…前述した高分子固体電解質組成物の製造及び成膜方法（A）によりナフィオンに白金を含有させた高分子固体電解質膜を使用。この高分子固体電解質膜の白金触媒の含有量はナフィオンに対して5.8重量%とした。

②電池B…前述した高分子固体電解質組成物の製造及び成膜方法（B）により、ナフィオンに白金とシリカを含有させた高分子固体電解質膜を使用。この高分子固体電解質膜の白金触媒の含有量はナフィオンに対して5.8重量%、シリカの含有量はナフィオンに対して5重量%とした。

③電池C…前述した高分子固体電解質組成物の製造及び成膜方法（B）により、ナフィオンに白金とチタニアを含有させた高分子固体電解質膜を使用。この高分子固体電解質膜の白金触媒の含有量はナフィオンに対して5.8重量%、チタニアの含有量はナフィオンに対して5重量%とした。

④電池D…比較例としてナフィオンのみの高分子固体電解質膜を使用した。

【0027】また、運転条件は以下の条件で行った。

反応ガス…水素（アノード側）、酸素（カソード側）

セル運転温度…80°C

セル運転圧力…大気圧

その他の条件…加湿（予め80°Cで加湿したアノードガスによる間接加湿）又は無加湿

そして、前記各電池A、B、Cについて電流を取り出さない時の抵抗値を測定し、その結果を図3に示した。また、前記各電池について加湿運転中及び無加湿運転中の650mVにおけるIR込みでの電流密度を測定し、その結果を図4に示した。

【0028】図3の結果から、加湿した場合は各電池の抵抗値は殆ど同等であるが、無加湿の場合の抵抗値は、電池Dが32.3Ωcm²であるのに対し、電池A及びBは0.19Ωcm²、また電池Cは0.15Ωcm²と明らかに低い値を示した。このことは、高分子固体電解質膜にクロスオーバーしてくる水素ガスと酸素ガスにより水が生成され、これにより高分子固体電解質膜の

抵抗値が低くなったものと考察される。

【0029】また、図4の結果から、加湿運転中では、電池Dにおいても充分な特性が得られ、電流密度が電池A、B及びCよりも高くなる。電池Dが電池A、B及びCに比べ高い電流密度を示す理由としては、電流の流れが大きく、水が多く生成する限界電流付近では、高分子固体電解質膜中に白金やシリカがあることで水が抜けずに溜まってしまうことが考えられる。しかし、無加湿運転では、電池Dは、始め 6 mA/cm^2 の小さな電流値を流したところ、セル電圧が -1 V を越えてしまい運転不可能であった。これに対し、電池Aは 10.5 mA/cm^2 、電池Bは 38.1 mA/cm^2 、電池Cは 45.0 mA/cm^2 の電流密度を示した。特に、電池B及びCが高い電流密度を示したことは、高分子固体電解質膜にクロスオーバーしてくる水素ガスと酸素ガスが高分子固体電解質膜中の白金の触媒作用により水が生成され、生成された水がシリカやチタニアにより保持されることにより、高分子固体電解質膜の乾燥を防ぐためと考えられる。

【0030】上記結果から、電池A、B及びCの無加湿運転における電流密度は、加湿運転時に比べてまだ小さく性能的に充分ではないが、無加湿運転が可能なことを示唆している。

(実例2) 実例1において作製した電池A、B、C及びDを用いて、加湿温度が 80° C と、 40° C における電流密度と運転時間との関係を調べ、その結果を図5に示す。尚、テストに先立って各電池に乾燥ガスを通して高分子固体電解質膜を強制的に乾燥した。これは高分子固体電解質膜に金属触媒あるいは金属触媒とシリカ、金属触媒とチタニアを含有させた効果をより明確に調べるためにある。また、セル運転温度は加湿温度と同じ温度で行い、電流密度の測定は加湿ポットの加熱を開始した時から行った。

【0031】その結果、図5から分かるように、 80° C 加湿の場合は、電池A、B、C及びDが略同じ特性曲線を描くが、電池A、B及びCは電池Dに比べ立ち上がりが早くなる傾向が見られた。これは、電池A、B及びCが水の自己生成能力があるので、加湿水蒸気を発生させる加湿ポットの温度がまだ低く水素ガスへの加湿が少ない時でも、高分子固体電解質膜を内部から湿潤させてイオン伝導性をいち早く高めるものと考察される。

【0032】一方、 40° C 加湿の場合は、電池Dは極めて小さな電流密度しか得られないのに対し、電池A、B及びCは 80° C 加湿の場合に比べ緩い傾斜の立ち上がりになる傾向があるものの、 80° C 加湿の場合と同程度の電流密度を得ることができた。このように、本発明の高分子固体電解質組成物を成膜して高分子固体電解質型燃料電池の高分子固体電解質膜として用いることにより、加湿温度即ち運転温度を低下しても同等の電流密度が得られることから、電気出力の効率アップになると

共に、加湿ポット及びセルを運転温度にするまでの加熱時間が短くなるので、スタートアップ時間を短縮することができる。

【0033】尚、このテストでは高分子固体電解質膜に金属触媒あるいは金属触媒とシリカ、金属触媒とチタニアを含有させた効果をより明確に調べるため、テストに先立って各電池に乾燥ガスを通して高分子固体電解質膜を強制的に乾燥したが、実運転の際には、運転停止時に高分子固体電解質膜に水素ガスと酸素ガスとを微量流しておく。これにより、高分子固体電解質膜の金属触媒により水が生成され、運転停止時でも高分子固体電解質膜が乾燥することがないので、運転開始時の電流密度の立ち上がりをより早くすることができる。

【0034】

【発明の効果】第1の発明の高分子固体電解質組成物は、カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して $0.01\sim 80\text{ 重量\%}$ 含有させた。また、第2の発明の高分子固体電解質組成物は、第1の発明の高分子固体電解質組成物に更にシリカ、チタニア等の金属酸化物の微細粒子及び/又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して $0.01\sim 50\text{ 重量\%}$ 含有させた。これにより、これらの高分子固体電解質組成物を、高分子固体電解質型燃料電池等の電気化学セル用の高分子固体電解質膜(イオン交換膜)として用いると、水の自己生成能力に加え水の保持能力を有することができるので、以下の効果を奏すことができ、性能のよい高分子固体電解質型電気化学セルを作製することができる。

【0035】①高分子固体電解質膜が水の自己生成能力及び保持能力を有しているので、外部からの加湿量を低減できる。これにより、外部から多量に加湿することによる高分子固体電解質型電気化学セルの特性低下を抑制することができる。

②外部からの加湿量を低減することにより、運転温度を低くできるので、電気出力の効率アップを図ることができると共に、運転開始時のスタートアップ時間を短縮させることができる。

【0036】③運転停止時に高分子固体電解質膜に燃料のガス又は液体と酸化性のガス又は液体とを微量流しておおくと、高分子固体電解質膜の金属触媒により水が生成されると共に、生成した水をシリカ、チタニア等の金属酸化物に保持することができる。これにより、運転停止中でも高分子固体電解質膜が乾燥することがないので、運転開始時の電流密度の立ち上がりを早くすることができる。

【0037】④高分子固体電解質膜が水の自己生成能力及び保持能力を有しているので、無加湿運転が可能である。

⑤クロスオーバーを阻止できることにより、燃料のガス又は液体及び酸化性のガス又は液体が対極に流れなくなるので、セル電圧の低下を防止できる。

⑥クロスオーバーを阻止できることにより、高分子固体電解質膜の膜厚を薄くして高分子固体電解質膜自体の抵抗を小さくし、イオン伝導性を改良することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】高分子固体電解質型燃料電池の構成図

【図2】高分子固体電解質型燃料電池の組立図

【図3】電池A（ナフィオンに白金を含有させた高分子固体電解質組成物を成膜した高分子固体電解質膜を使用）、電池B（ナフィオンに白金とシリカを含有させた高分子固体電解質組成物を成膜した高分子固体電解質膜を使用）、電池C（ナフィオンに白金とチタニアを含有させた高分子固体電解質組成物の成膜した高分子固体電解質を使用）及び電池D（ナフィオンのみの高分子固体

電解質膜を使用）の電流を取り出さない時の各電池の抵抗値の比較図

【図4】前記各電池について加湿運転中及び無加湿運転中の650mVにおけるIR込みでの電流密度を測定した比較図

【図5】前記各電池について加湿温度が80°Cと40°Cにおける電流密度と運転時間との関係図

【符号の説明】

1…高分子固体電解質膜

2…カソード触媒層

3…アノード触媒層

4…カソード集電体

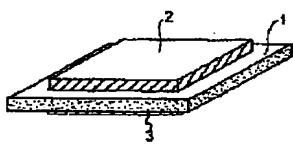
5…酸素ガス供給通路

6…アノード集電体

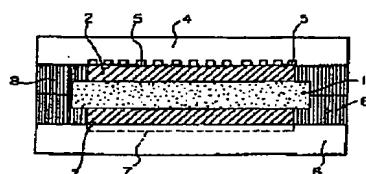
7…水素ガス供給通路

8…シール材

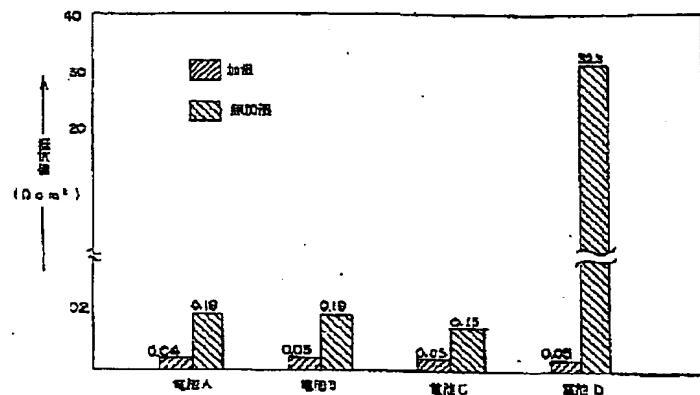
【図1】



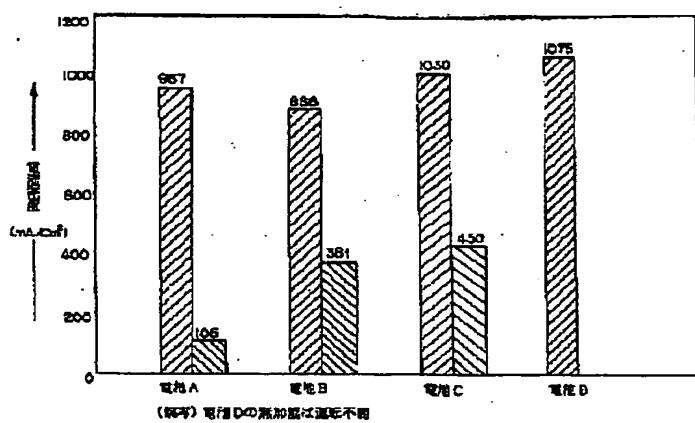
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

